Ueber
das Phenylpyrazolidin
und
einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation
der
hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doctorwürde
vorgelegt
von

Otto Lampe
aus Leipzig.

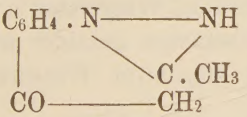
LEIPZIG,
DRUCK VON J. B. HIRSCHFELD.
1893.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Allgemeiner Theil.

Unter den heterocyclischen Kohlenstoffverbindungen haben in den letzten Jahren die Pyrazole und ihre Derivate allgemein die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Nicht nur dass einige, wie das als Fiebermittel bekannte Antipyrin (Phenyldimethylpyrazolon), in der Technik Verwendung finden, ihre mannigfachen Bildungsweisen und grosse Reactionsfähigkeit erheben ihre rein wissenschaftliche Untersuchung zu einer ausserordentlich reichhaltigen und interessanten.

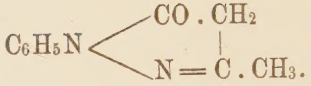
Das Verdienst der Entdeckung dieser Körperklasse und damit ein neues Gebiet der Forschung geöffnet zu haben, gebührt L. Knorr[1]). 1883 erhielt er durch Einwirkung von Acetessigester auf Phenyhydrazin eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O$, das er anfangs für ein Methyloxychinizin:



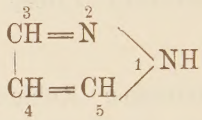
hielt.

Nach genauen Untersuchungen stellte derselbe Forscher später die Constitution dieser Verbindung fest als ein Derivat des Pyrazols und zwar als Phenylmethylpyrazolon:

1) B. 16,2597; 17,546.

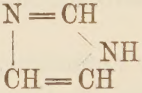


Die Pyrazolverbindungen leiten sich von einem fünfgliedrigen, aus drei Kohlenstoffatomen und zwei Stickstoffatomen bestehenden, ringförmigen Kern ab, dessen einfachste Verbindung das Pyrazol:



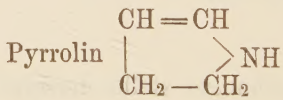
darstellt.

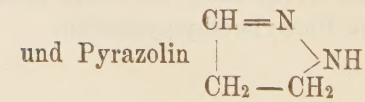
Man kann dasselbe als ein Pyrrol auffassen, in dem eine Methingruppe, und zwar der Imidgruppe benachbart, durch Stickstoff ersetzt ist, während die Ersetzung einer andern Methingruppe zu dem Glyoxalin:



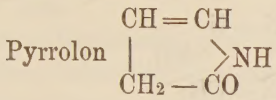
führt.

Die Zusammengehörigkeit des Pyrrols und Pyrazols wird in der That bestätigt durch eine grosse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten. Beide können, da sie doppelte Bindungen enthalten, Wasserstoff addiren, wodurch völlig analoge Stammsubstanzen gebildet werden. So entstehen durch Addition von zwei Wasserstoffatomen das

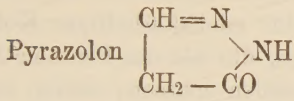




von denen sich die Oxyverbindungen:



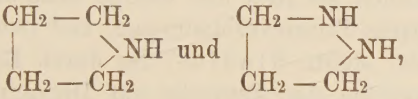
Pyrrolon



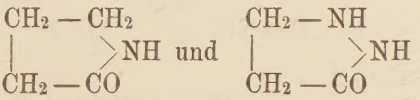
und Pyrazolon

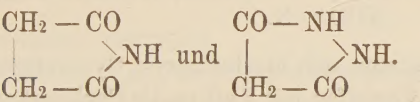
ableiten.

Bei fortgesetzter Hydrirung werden das Pyrrolidin und Pyrazolidin erhalten:

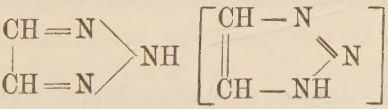


welchen als Oxyverbindungen die Pyrrolidone und Pyrazolidone entsprechen mit den Formeln:

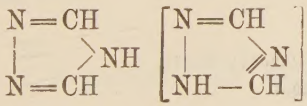




Weitere Ersetzung von Methinwasserstoff durch Stickstoff führt vom Pyrazol zu den Triazolen, von denen eine Orthoverbindung



und Metaverbindung:

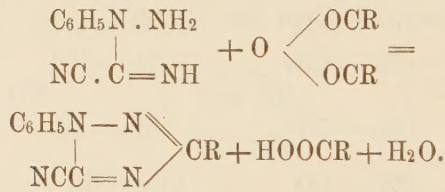


möglich sind, und endlich zu dem Tetrazol

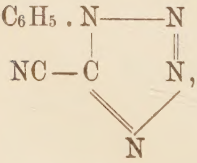
Damit ist ein Cyclus stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen abgeschlossen, die als der Pentamethylengruppe angehörig betrachtet werden müssen, indem sie zu ihr in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Pyridin, die Ketine und Guanamine zur Benzolreihe.

Synthetische Bildungsweisen sind von den Triazolen und Tetrazolen bis jetzt nur wenige bekannt.

Die ersten Triazolverbindungen, und zwar Derivate des Metatriazols, stellte Bladin[1]) dar durch Einwirkung von Säureanhydriden der Fettreihe auf Dicyanphenylhydrazin entsprechend folgender Gleichung:



Es bildeten sich hierbei zuerst Cyantriazolverbindungen, die durch Verseifen mit Kali in die Carbonsäuren übergeführt werden konnten. Letztere verloren beim Erhitzen Kohlensäure unter Bildung von Metatriazolen. Ebenfalls vom Dicyanphenylhydrazin ausgehend, erhielt Bladin[2]) bei Einwirkung von salpetriger Säure das Nitril des Phenyltetrazols:



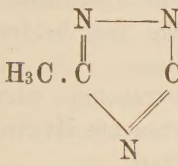
das sich in gleicher Weise, wie die Triazol-

1) B. 18,1544; 19,2603; 25,174.
2) B. 18,1544. 2907.

derivate, in die Carbonsäure und weiter in Phenyltetrazol überführen liess.

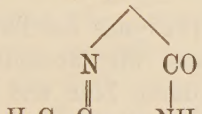
Das freie Metatriazol und Tetrazol gewann Bladin[1]) aus der Phenyltriazolcarbonsäure, beziehungsweise Phenyltetrazolcarbonsäure nach dem unten beschriebenen Verfahren H. von Pechmann's.

Mit diesem Metatriazol identisch ist das Pyrrodiazol, welches A. Andreocci[2]) aus Methylpyrrodiazol



durch Oxydation darstellte.

Derselbe[3]) hatte aus Phenylhydrazin und Acetylurethan unter Wasser- und Alkoholabspaltung ein Methylphenylpyrrodiazolon C_6H_5N



erhalten, also eine Verbindung,

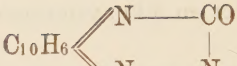
die den Pyrrolonen entspricht.

Bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid ging dasselbe in Phenylmethylpyrrodiazol über, welches bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung den Phenylrest verlor unter Bildung von Methylpyrrodiazol.

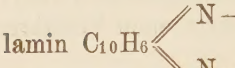
Anschliessend an diese, lassen sich einige von H. Goldschmidt und Y. Rosell[4]) als Condensationsproducte von Orthoamidoazokörpern mit Phenylcyanat oder Benzaldehyd dargestellte Verbindungen als Triazole auffassen, wie z. B. das Carbonylbenzolazo-β-naphtylamin

---

1) B. 25,740. 1411.
2) B. 25,225.
3) B. 22. Ref. 737.
4) B. 23,507; s. a. R. Meldola B. 23. Ref. 501.



$C_{10}H_6$ N——CO / N——N . C_6H_5 und Benzolazobenziliden-β-naphty-

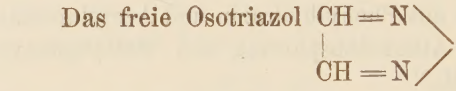


lamin $C_{10}H_6$ N——CH . C_6H_5 / N——N . C_6H_5, deren chemisches Verhalten

ringförmig geschlossene Ketten vermuthen lassen.

Als Derivate des Orthotriazols sind die Osotriazole H. von Pechmann's[1]) aufzufassen, welche die beiden Methingruppen aneinander gebunden enthalten.

Pechmann stellte sie dar aus Osotetrazonen oder Phenylosazonen durch Kochen mit Säuren, ferner aus Hydrazoximen durch Wasser oder Alkoholabspaltung.



Das freie Osotriazol CH = N / CH = N NH erhielt derselbe

in Gemeinschaft mit O. Baltzer aus der Phenylosotriazolcarbonsäure. Es wurde zuerst die Mononitrosäure durch Nitriren bereitet und diese durch Zinn und Salzsäure zur Amidosäure reducirt, welche durch Oxydation mit Chamäleon in die Osotriazolcarbonsäure übergeführt wurde. Diese Säure liess sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Osotriazol spalten.

Hydrirte Triazol- oder Tetrazolderivate sind bis jetzt noch nicht erhalten worden.

Eine viel umfassendere Bearbeitung haben die Pyrrol- und die Pyrazolgruppe erfahren.

Das Pyrrol selbst wurde 1834 zuerst von Runge als Bestandtheil des Steinkohlentheers beobachtet. Runge[2]) beschrieb es als ein Gas und nannte dieses wegen seiner Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth zu färben, Pyrrol nach dem griechischen πυρρός.

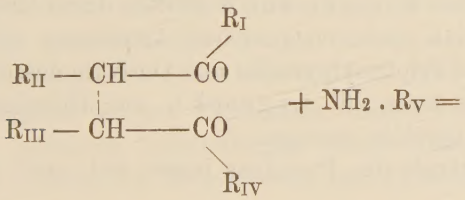
---

1) A. 262, 265—277. B. 24. Ref. 312.
2) Pogg. Ann. 31,65.

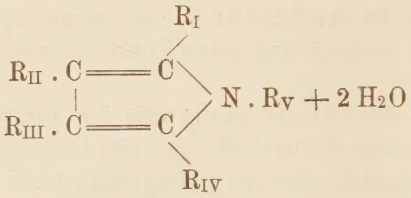
1857 gelang es Anderson[1]), das reine Pyrrol aus Knochentheer zu isoliren und seine Zusammensetzung festzustellen.

Die Bildung des Pyrrols wurde nun bei verschiedenen chemischen Processen beobachtet; so beim Durchleiten von Acetylen mit Ammoniak oder von Diäthylamin durch schwach glühende Röhren, ferner bei Destillation von Succinimid mit Zinkhydroxyd enthaltendem Zinkstaub und bei Destillation von Glutaminsäure. Doch ist es noch nicht gelungen, eine Methode zur directen Darstellung grösserer Mengen des Pyrrols aufzufinden.

Von den Substitutionsproducten des Pyrrols stellte Schwanert[2]) die Pyrrolcarbonsäure dar durch Destillation von schleimsaurem Ammoniak. Das Tetrachlorpyrrol gewannen Ciamician und Silber[3]) aus Dichlormaleïnimid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Reduction des erhaltenen Perchlorids. Erst 1866 gelang es Knorr[4]), durch Einwirkung von Ammoniak, primären Aminbasen, Amidosäuren oder secundären Hydrazinen auf Diacetbernsteinsäureester eine Reihe von Pyrrolhomologen darzustellen und damit eine allgemein gültig synthetische Bildungsweise von Pyrrolderivaten aufzufinden. Die hierher gehörigen Processe beruhen auf der leicht stattfindenden Umsetzung polysubstituirter γ Diketone mit Ammoniak oder primären Aminbasen und lassen sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



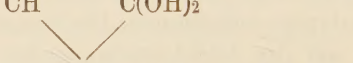
1) A. 80,94. 105.
2) A. 116,257.
3) B. 17,553.
4) A. 236,69.



Durch Addition von Wasserstoff zu Pyrrol entstehen das Dihydropyrrol oder Pyrrolin und das Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidin.

Das Pyrrolin wurde zuerst von Ciamician und Dennstedt[1]) durch schwaches Erwärmen von Pyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. Eine directe Synthese dieser Verbindung ist dagegen noch nicht gelungen.

In neuerer Zeit wurden aus dem Hippursäureäthylester einige Verbindungen gewonnen, die als Pyrrolinabkömmlinge zu betrachten sind. So erhielt Rügheimer[2]) durch Erhitzen des genannten Esters mit Natriumalkoholat auf 160°—170° das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin



N . COC_6H_5 und daraus das (5) Oxy-(4)-benzamido-(3)-oxypyrrolin.

Von dem Pyrrolon sind bis jetzt nur Derivate bekannt. Japp und Klingemann[3]) stellten durch Einwirkung von Ammoniak und von primären Aminbasen auf $\alpha\beta$ Dibenzoylstyrol Triphenylpyrrolon und Derivate desselben dar, während Letzterer mit Lagcock[4]) aus Dibenzoylstilben Tetraphenylpyrrolon gewann.

Als Derivate des Pyrrolons lassen sich auch die nach

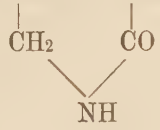
---

1) B. 15,1831; 16,1536.
2) B. 21,3325; 22,1954.
3) B. 22,2884.
4) B. 24,510.

W. Emery[1]) durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminbasen auf Acetbernsteinsäureester sich bildenden Laktame auffassen.

Das Pyrrolidin erhielten zunächst Ciamician und Magnanini[2]) durch Erhitzen von Pyrrolin mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor. Synthetische Darstellungsmethoden sind zwei gelungen. Einmal stellte Ladenburg[3]) dasselbe dar durch Reduction des Aethylcyanids mittelst Natrium und Alkohol, sowie durch Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin; sodann gelang es Gabriel[4]), das Pyrrolidin aus δ-Chlorbutylamin darzustellen. Derivate des Pyrrolidins sind namentlich von Tafel[5]) und seinen Schülern gewonnen worden, wie das Dimethylpyrrolidin durch Reduction des Diphenylhydrazons vom Acetonylaceton.

Die Oxyderivate des Pyrrolidins sind nur durch Abkömmlinge der Monoxyverbindung



vertreten.

Nach Untersuchungen von Kühling[6]) addirt Lävulinsäureester Blausäure unter Bildung eines Oxynitrils. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminbasen auf diesen Körper tritt bei Wasser- und Alkoholabspaltung ringförmige Bindung ein, und es entstehen Carbonsäurenitrile des Pyrrolidins.

Das freie Pyrrolidin wurde von Gabriel[7]) aus der γ-Amidobuttersäure durch Erhitzen auf 200° erhalten.

Während in der Pyrrolreihe ausser Pyrrol auch die beiden hydrirten Verbindungen durch Synthese gewonnen wurden, gelang es bis jetzt nur, das Pyrazol darzustellen,

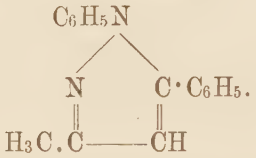
---

1) A. 260,137—160. 2) B. 18,2079. 3) B. 19,180.
4) B. 24,3231. 5) B. 22,1858. 6) B. 22,2364.
7) B. 22,3338.

die übrigen zu dieser Klasse gehörigen Körper sind allein durch Derivate, zumeist in Verbindung mit aromatischen Radicalen, vertreten.

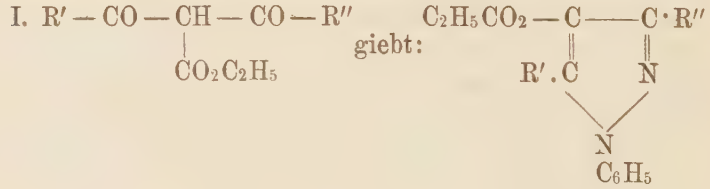
Das erste substituirte Pyrazol wurde von Knorr und Blank[1]) durch Einwirkung von Benzoylacetessigester auf Phenylhydrazin dargestellt.

Unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entsteht zunächst Methyldiphenylprazolcarbonsäureester, dann durch Verseifen die Säure und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung das Methyldiphenylpyrazol

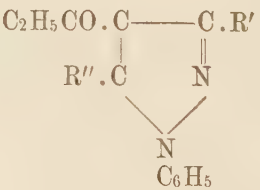


Eine directe Darstellung derselben Verbindung fanden E. Fischer und Bülow[2]) bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylaceton.

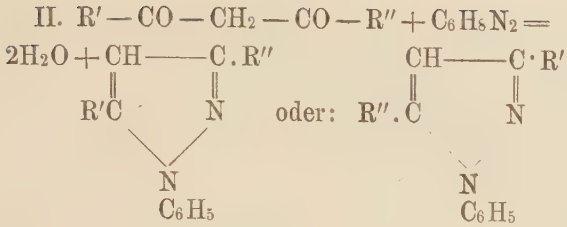
Weitere Untersuchungen ergaben, dass im Allgemeinen β-Diketone oder deren Carbonsäureester und ebenso β-Ketonaldehyde sich mit Phenylhydrazin condensirten unter Bildung von Pyrazolderivaten nach folgenden Gleichungen:



oder:



1) B. 18,311. 2) B. 18.2131.



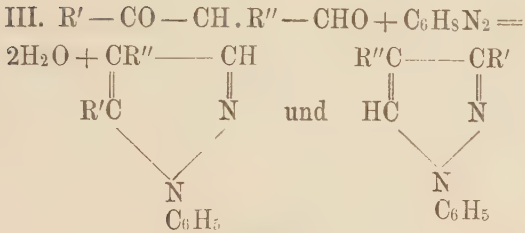
II. $R' - CO - CH_2 - CO - R'' + C_6H_8N_2 =$

$2H_2O + CH - C.R''$ oder: $CH - C \cdot R'$

$R'C$ N $R''.C$ N

N N

C_6H_5 C_6H_5



III. $R' - CO - CH.R'' - CHO + C_6H_8N_2 =$

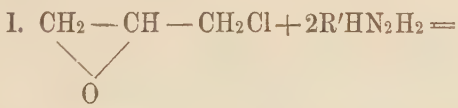
$2H_2O + CR'' - CH$ und $R''C - CR'$

$R'C$ N HC N

N N

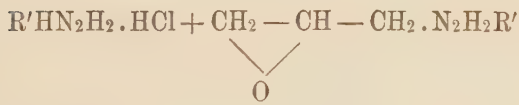
C_6H_5 C_6H_5

Eine von diesen verschiedene Darstellungsweise wurde von Balbiano[1]) durch Einwirkung monosubstituirter Hydrazine auf Epichlorhydrin entdeckt, eine Reaction, die in zwei Phasen verlaufend, zu erklären ist:



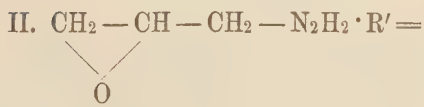
I. $CH_2 - CH - CH_2Cl + 2R'HN_2H_2 =$

O



$R'HN_2H_2.HCl + CH_2 - CH - CH_2.N_2H_2R'$

O



II. $CH_2 - CH - CH_2 - N_2H_2 \cdot R' =$

O

$H_2O + H_2 + C_3H_3N_2 \cdot R'.$

Demselben Forscher[2]) gelang es, aus Hydrazinhydrat und Epichlorhydrin das freie Pyrazol darzustellen, das vor

1) Gazz. chim. It. 18,354. 2) B. 23,1104.

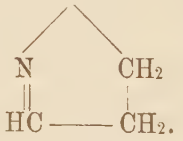
ihm schon Büchner[1]) aus Diazoessigäther und Acetylendicarbonsäureäther erhalten hatte.

Aehnlich dem Epichlorhydrin wirken α- und β-Dichlorhydrin und Tribromhydrin auf Phenylhydrazin ein unter Bildung von Phenylpyrazol, wie Untersuchungen von U. Alvisi[2]) bewiesen haben.

Die Pyrazolinderivate wurden zuerst durch Reduction von Pyrazolen mit Natrium und Alkohol dargestellt. Synthetische Bildungsweisen, welche zu aromatischen Pyrazolinen führten, wurden von E. Fischer[3]) und Knövenagel ausgeführt durch Einwirkung von Acroleïn und Mesityloxyd auf aromatische Hydrazine nach folgendem Schema:

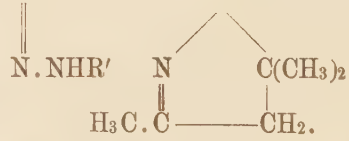
I. $CH_2:CH.CHO + H_2N\cdot NHR' = H_2O +$
$CH_2:CH.CH:N.NHR'$

$CH_2:CH.CH:N.NHR' =$



II. $(CH_3)_2:C:CH.CO.CH_3 + H_2N.NHR' =$
$H_2O + (CH_3)_2:C:CH.C.CH_3$
$\|$
$N.NHR'$

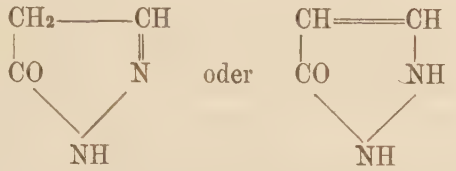
$(CH_3)_2:C:CH.C.CH_3 =$



Auf einem ähnlichen Process beruht die Darstellung von Pyrazolinderivaten aus Zimmtaldehyd oder Benzalacetophenon und Phenylhydrazin von Laubmann.[4])

1) B. 22,2165. 2) B. 25. Ref. 331. 3) A. 239.
4) B. 21,1212.

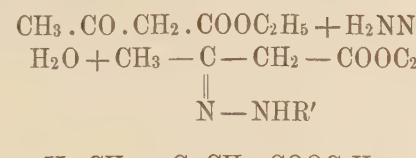
Die bis jetzt erhaltenen Pyrazolonderivate leiten sich ausschliesslich von dem (5) Pyrazolon

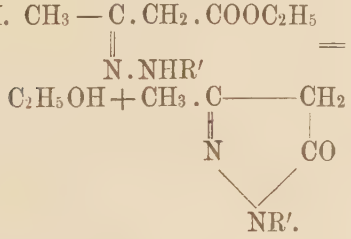


ab,

während von dem der Theorie nach möglichen ketonartigen (4) Pyrazolon noch keine nachgewiesen sind.

Eine Darstellungsmethode dieser Körper entdeckte zuerst Knorr [1]) durch Condensation von Phenylhydrazin oder seiner Substitutionsproducte mit Acetessigester. Die in zwei Phasen verlaufende Reaction lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:





Während Knorr auf diesem Wege eine grosse Anzahl von Pyrazolonderivaten der aromatischen Reihe darstellte, gelang es Curtius [2]), die Allgemeingiltigkeit dieser Reaction nachzuweisen, indem er bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetessigester Methylpyrazolon erhielt.

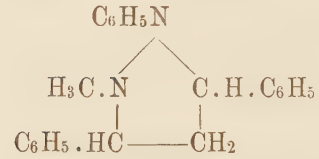
Durch eine der oben erwähnten ähnliche Umsetzung erklärt sich ferner die Bildung von Pyrazoloncarbonsäuren

1) A. 238. 2) Journ. f. pr. Ch. 39,52.

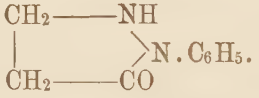
aus Phenylhydrazin und β-Ketondicarbonsäureestern, welche von Wislicenus und Arnold[1]) dargestellt wurden.

Vierfach hydrirte Pyrazole und deren Oxyverbindungen sind noch wenig synthetisch dargestellt worden.

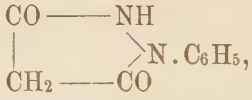
Das erste Pyrazolidinderivat wurde von L. Knorr und H. Laubmann[2]) gewonnen. Durch Reduction des Triphenylpyrazoljodmethylates mit Natrium und Alkohol erhielten sie das Triphenylmethylpyrazolidin



. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Brompropionsäureester wurde nach einer Patentschrift (Nr. 53834) von der Firma C. F. Böhringer u. Söhne[3]) ein Phenylpyrazolidon erhalten von der Formel



Ferner gelangten A. Michaelis und Burmeister[4]) durch Verseifen des Malonsäureesterphenylhydrazids mit Kali zu dem Phenyl- (3,5) -pyrazolidon:



einer dem Phenylmethylpyrazolon von Knorr sehr ähnlichen, wohlcharakterisirten Verbindung.

Ein Phenylmethyl- (5) -pyrazolidon wurde in letzter Zeit von Knorr und Duden[5]) aus Krotonsäure und Phenylhydrazin dargestellt.

---

1) B. 24,1260. 2) B. 21,1207. 3) B. 24,3740.
4) B. 24,3740; 25,1506. 5) B. 25,759.

Die Muttersubstanz dieser letztgenannten Verbindungen, das Phenylpyrazolidin war bis

jetzt noch nicht bekannt. Es ist mir gelungen, dasselbe synthetisch darzustellen, indem ich die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Phenylhydrazin, speciell Natriumphenylhydrazin, untersuchte.

Die Resultate meiner Untersuchungen werden im Folgenden mitgetheilt.

Experimenteller Theil.

A. Michaelis und Burchard hatten durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin eine wohl charakterisirte Base, das Aethylenphenylhydrazin

$C_2H_4 \begin{matrix} N.C_6H_5NH_2 \\ N.C_6H_5NH_2 \end{matrix}$ erhalten, und es war nun zu erwarten,

dass in gleicher Weise aus Phenylhydrazin und Trimethylenbromid das Trimethylenphenylhydrazin mit der entsprechenden Formel: $C_3H_6(N.C_6H_5NH_2)_2$ erhalten würde nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5NNaNH_2 + C_3H_6Br_2 = C_3H_6 \begin{matrix} N.C_6H_5.NH_2 \\ N.C_5H_5.NH_2 \end{matrix} + 2NaBr.$$

Die Untersuchung der Reaction ergab jedoch ein völlig anderes Resultat. Neben Rückbildung von Phenylhydrazin entsteht, unter ringförmiger Bindung des Trimethylenradicales an die beiden Stickstoffatome des Phenylhydrazins ein Pyrazolderivat, das Phenylpyrazolidin.

Der Verlauf dieser Reaction lässt sich durch einen ähnlichen Process erklären, wie er von Gabriel[1]) bei seiner Synthese des Pyrrolidins beobachtet wurde. Ebenso, wie dort aus δ-Chlorbutylamin ($Cl.CH_2.CH_2\,CH_2.CH_2NH_2$)

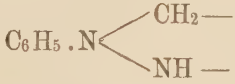
1) B. 24,3231.

durch Alkali das Pyrrolidin gebildet wird unter Austritt von Salzsäure, kann man sich hier zunächst das Bromid

$$Br.CH_2.CH_2.CH_2.N.C_6H_5NH_2$$

entstanden denken, das durch weitere Einwirkung von Natriumphenylhydrazin unter Austritt von Bromwasserstoff in Phenylpyrazolidin übergeht:

$$Br.CH_2.CH_2.CH_2.N.C_6H_5.NH_2 =$$

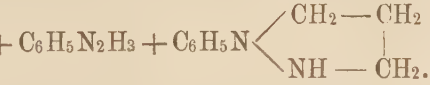


$$+HBr.$$

Der Verlauf der Reaction ist demnach in zwei Phasen gegliedert zu denken:

$$I.\ 2C_6H_5N.NaNH_2 + C_3H_6Br_2 =$$
$$NaBr + C_6H_5NNaNH_2 + Br.CH_2.CH_2.CH_2.N.C_6H_5NH_2.$$

$$II.\ Br.CH_2.CH_2.CH_2.N.C_6H_5NH_2 + C_6H_5NNaNH_2$$



Zur Darstellung des Phenylpyrazolidins hat sich folgende Methode als zweckmässigste erwiesen:

Darstellung des Phenylpyrazolidins.

Die aus 60 g Phenylhydrazin und 8 g Natrium auf die bekannte Weise dargestellte Menge Natriumphenylhydrazin wird unter trocknem Benzol (250 ccm) zerrieben und in einen Kolben gespült. Hierauf wird eine den zwei Molekülen Natriumphenylhydrazin entsprechende Menge Trimethylenbromid (35,5 g) allmählich zugegeben. Man verfährt am besten in der Weise, dass man zunächst die Hälfte des Bromids eingiesst, unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte einwirken lässt und dann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 2—3 Stunden erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die andre Hälfte Bromid zugesetzt, wieder einige Zeit die Mischung sich selbst überlassen und hierauf so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die gelbe Färbung des Natriumphenylhydrazins verschwunden und dafür die weisse des Bromnatriums eingetreten ist. Etwa nach sechsstündigem Erhitzen ist die Umsetzung zu Ende. Der Kolbeninhalt besteht jetzt aus Bromnatrium und einer Lösung von Phenylhydrazin und Phenylpyrazolidin in Benzol. Eine Probe reducirt in alkalischer Lösung Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte und giebt, in stark verdünnter salzsaurer oder essigsaurer Lösung mit einem Tropfen Kaliumdichromat versetzt, die den aromatischen Pyrazolderivaten charakteristische Färbung. Eine Trennung des Phenylpyrazolidins von Phenylhydrazin lässt zich leicht ausführen infolge der ziemlich bedeutenden Löslichkeit des letzteren in kaltem Wasser.

Ohne erst das Bromnatrium abzufiltriren, wird der ganze Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gespült und zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser geschüttelt, bis eine Probe der wässrigen Lösung Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr reducirt. Durch dieses Verfahren wird zu gleicher Zeit alles Bromnatrium und Phenylhydrazin der Benzollösung entzogen. Alsdann wird das Phenylpyrazolidin mit stark verdünnter Salzsäure aufgenommen, nach Abtrennen von Benzol mit Alkali gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Aetzkali und Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes Oel. Dasselbe wird zur vollständigen Reinigung im luftverdünnten Raume und Kohlensäurestrom destillirt. Fast die ganze Menge geht bei einem Druck von 20 mm bei 160° C. (uncor.) über und besteht aus reinem Phenylpyrazolidin, wie die ausgeführten Analysen bestätigen:

I. 0,1882 g Substanz gaben 29,55 ccm Stickstoff bei 10,5° und 759 mm Druck.

II. 0,1738 Substanz gaben 28,7 ccm Stickstoff bei 13° und 750 mm Druck.

III. 0,3239 g Substanz gaben 0,8661 g Kohlensäure und 0,2344 g Wasser.

IV. 0,1702 g Substanz gaben 0,4527 g Kohlensäure und 0,1268 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2$	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	72,97	—	—	72,93	72,54%
H	8,11	—	—	8,04	8,28%
N	18,92	18,74	19,26	—	—%.

Die angegebene Darstellungsweise hat den Vorzug schneller und leichter Ausführung, theilt aber den Fehler mit allen analogen Anwendungen des Scheidetrichters, durch Schütteln mit Lösungsmitteln eine Trennung zweier Körper zu bewirken, dass von der gesuchten Substanz beträchtliche Mengen verloren gehen. So kann hier bei dem wiederholten Schütteln der Benzollösung mit Wasser nicht vermieden werden, dass mit dem Phenylhydrazin zugleich ein Theil des Phenylpyrazolidins mitgerissen wird.

Die Ausbeute an reinem Phenylpyrazolidin ist daher für den glatten Verlauf der Reaction verhältnissmässig gering. Aus 60 g Phenylhydrazin und 35,5 g Trimethylenbromid werden nur 12—13 g Base gewonnen, während die Theorie 27,4 g verlangt, also 45% der theoretischen Ausbeute.

Es wurden noch wiederholt Versuche angestellt, die Schwerlöslichkeit des salzsauren Phenylhydrazins in Benzol oder Chloroform zur Trennung der beiden Basen zu benutzen. Sie scheiterten zwar an der leichten Oxydirbarkeit des Phenylpyrazolidins, verdienen aber insofern Interesse, als sie wesentlich zur Erkennung seiner Eigenschaften beitrugen.

Nach Einwirkung des Trimethylenbromids auf Natriumphenylhydrazin in Benzol wurde durch einmaliges Schütteln mit wenig Wasser das gebildete Bromnatrium entfernt und hierauf dem Benzol durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure das Gemisch von Phenylhydrazin und Phenylpyra-

zolidin entzogen. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Aetzkali und Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel in trocknem Benzol gelöst und, unter Abkühlung mit trockner, gasförmiger Salzsäure gesättigt, wodurch das salzsaure Phenylhydrazin ausfiel. Nach Abfiltriren desselben wurde das Benzol abdestillirt, der Rückstand wieder alkalisch gemacht, in Aether aufgenommen und getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein roth gefärbtes, zähflüssiges Oel zurück. Es zeigte zwar die Reaction des gesuchten Phenylpyrazolidins mit Kaliumdichromat, aber auch die des Anilins mit Chlorkalk und, wenn auch nur schwach, der Indole, Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans.

Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1458 g Substanz gaben 23 ccm Stickstoff bei 11,5° und 771 mm Druck.

II. 0,3172 g Substanz gaben 0,866 g Kohlensäure und und 0,201 g Wasser.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_9H_{10}N_2$	. $C_9H_{12}N_2$	I.	II.
C . . .	73,97	72,97	—	74,45%
H . . .	6,85	8,11	—	7,04%
N . . .	19,18	18,92	19,09	—%.

Sie stehen dem schon bekannten Phenylpyrazolin $C_9H_{10}N_2$ bedeutend näher, als dem Phenylpyrazolidin.

Da nun im Verlauf der Reaction keine Wasserstoffentwickelung beobachtet werden konnte, musste die Oxydation des Phenylpyrazolidins durch Sauerstoff der Luft bewirkt sein, dessen Einwirkung durch die viel Zeit beanspruchenden Operationen begünstigt wurde. Diese Annahme erwies sich dadurch als richtig, dass bei längerem Stehen an der Luft fast die ganze Menge des Oels krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden schön ausgebildete triklinische Tafeln erhalten, die

den von E. Fischer für das Phenylpyrazolin angegebenen Schmelzpunkt bei 52° zeigten.

Die Anwendung von trocknem Aether an Stelle des Benzols als Verdünnungsmittel bei der Einwirkung des Trimethylenbromids auf Natriumphenylhydrazin und möglichster Abschluss der Luft vermittelst Kohlensäure ergaben dasselbe Resultat. Ebenso wurde durch Anwendung von Chloroform beim Einleiten des Salzsäuregases nichts gewonnen, da dasselbe sich nur sehr schwer wieder entfernen liess und ausserdem Verharzung des Reactionsproductes veranlasste.

Der nach Abdampfen des Chloroform bleibende Rückstand wurde mit Kalilauge versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt.

Während die Hauptmenge als grün gefärbte, harzige Masse zurückblieb, resultirte als Hauptproduct des Destillates mit geringer Ausbeute wieder Phenylpyrazolin. Versuche, durch directe Einwirkung von Trimethylenbromid auf Phenylhydrazin die gesuchte Base darzustellen, blieben ebenfalls ohne Erfolg.

Zunächst wurde die Einwirkung des Trimethylenbromids auf Phenylhydrazin in Gegenwart von wässriger Kalilauge untersucht. Es wurden die berechneten Mengen der Componenten in einem Kolben gemischt, über Nacht unter Kühlung stehen gelassen und darauf 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ölige Schicht von der wässrigen Lösung mit Aether extrahirt, getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand bestand aus Phenylpyrazolin, das auf diese Weise sich leicht darstellen liess.

Ferner wurde an Stelle der wässrigen Aetzkalilösung eine Lösung in Alkohol verwandt. Das Phenylhydrazin wurde darin gelöst und unter Umschütteln allmählich die berechnete Menge Trimethylenbromid zugegeben. Das Gemisch wurde einige Zeit sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade etwa sechs Stunden erwärmt. Es

schied sich Bromkalium ab. Die Lösung wurde abfiltrirt und der Alkohol verdampft. Da der Rückstand Fehling's Lösung schon in der Kälte reducirte, wurde er mit Chloroform aufgenommen und unter Kühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Es schied sich wieder salzsaures Phenylhydrazin aus, von dem abfiltrirt wurde. Nach Abdampfen des Chloroforms wurde die zurückbleibende zähflüssige saure Masse mit Wasserdämpfen destillirt, um etwa gebildetes Phenylpyrazolin zu entfernen. Der nicht übergegangene Theil wurde mit Natronlauge versetzt und wieder der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es blieb wieder eine beträchtliche Menge einer grünen, harzigen Substanz ungelöst zurück. Die ätherische Lösung des Destillates wurde getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand war ein sich rasch roth färbendes Oel, das eine Mischung verschiedener Körper enthielt. Es zeigte die Reaction der Pyrazolderivate mit Kaliumdichromat, reducirte Fehling's-Lösung in der Wärme und gab mit Chlorkalk in alkalischer Lösung die Violettfärbung des Anilins.

Die Anwesenheit von Anilin liess sich namentlich dann deutlich an dem charakteristischen Isonitril-Geruch erkennen, wenn eine Spur Chloroform in dem Reactionsproduct zurückgeblieben war. Ferner besass das Oel einen schwachen esterartigen Geruch. Er rührt voraussichtlich von geringen Mengen Aethylallyläther her, der bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trimethylenbromid sich bildet.

Eine Trennung der verschiedenen Producte musste aufgegeben werden.

Endlich wurde die Einwirkung des Trimethylenbromids auf Phenylhydrazin ohne Zusatz eines Alkalis studirt.

Zu drei Molekülen Phenylhydrazin wurde unter sorgfältiger Kühlung ein Molekül Trimethylenbromid allmählich zugegeben. Die Reaction war anfangs sehr heftig. Als sie nachgelassen hatte, wurde auf dem Oelbade bis zu 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, nachdem das bromwasserstoffsaure Phenyl-

hydrazin entfernt war, und das sich nicht lösende Oel der essigsauren Lösung durch Aether entzogen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verdunstet. Als Rückstand blieb Phenylpyrazolin. Die essigsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, in Aether aufgenommen und getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand in gleicher Weise, wie oben angegeben, in Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff behandelt. Als Endproduct wurde ebenfalls öliges Gemisch erhalten, das zu weiteren Untersuchungen nicht einlud.

Die Anwendung von Salzsäure zur Trennung des Phenylhydrazins konnte demnach eine Reindarstellung des Phenylpyrazolidins nicht ermöglichen.

Auch bei alleiniger Verwendung von Wasser zur Trennung des Phenylhydrazins konnte durch directe Einwirkung von Trimethylenbromid auf Phenylhydrazin nur mit ganz geringer Ausbeute die gesuchte Base erhalten werden, so dass weitere Untersuchungen nur mit aus Natriumphenylhydrazin hergestelltem Phenylpyrazolidin vorgenommen werden konnten.

Bei einem Versuche in dieser Richtung wurden 40 g Phenylhydrazin, die in 160 ccm trocknem Benzol gelöst waren, mit 25 g Trimethylenbromid versetzt und 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin wurde abfiltrirt und dann die Benzollösung in der zuerst beschriebenen Weise behandelt. Es wurde kaum 1 g reines Phenylpyrazolidin erhalten, was etwa 5 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

Ebenso wenig Erfolg ergab ein Versuch, Trimethylenbromid auf Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat und Alkohol als Verdünnungsmittel einwirken zu lassen. Trotz Vermeidung des Aetzkali, um die störende Einwirkung desselben auf Trimethylenbromid zu verhüten, konnte

die gesuchte Base auf diesem Wege nicht rein erhalten werden.

Eigenschaften des Phenylpyrazolidins.

Das Phenylpyrazolidin bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch, das bei — 15° noch nicht erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,2°. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht ganz unzersetzt destilliren. Der grösste Theil geht bei 260° über, mit zunehmender Zersetzung steigt jedoch die Siedetemperatur, wobei deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar wird. Bei 165 mm Druck im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom siedet die Base bei 210°, bei 100 mm bei 184°—185°, bei 50 mm bei 166° und unter 20 mm Druck, wie schon erwähnt, bei 160°.

Diese, sowie alle folgenden Siedepunktsbestimmungen im luftverdünnten Raume und Kohlensäurestrom wurden nach dem Verfahren von Anschütz ausgeführt. Das heisst, in den Destillationskolben wird die Kohlensäure durch ein Rohr von möglichst dünnem Glase eingeführt, in welches auch das Thermometer eingeschoben ist. Das Rohr reicht, zu einer Capillare ausgezogen, bis auf den Boden des Destillationsgefässes und wird so beim Absaugen ein schwacher Strom Kohlensäure durch die Siedeflüssigkeit gezogen, wodurch allzu heftiges Stossen derselben vermieden wird. Dieses Verfahren zeichnet sich durch seine Einfachheit und Bequemlichkeit, namentlich bei geringen Mengen Substanz, aus, die ein kleines Destillationsgefäss erfordern, kann aber keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit haben. Bei veränderlicher Saugkraft der Luftpumpe, die von dem Wasserdrucke abhängig ist, wird eine verschieden starke Einleitung von Kohlensäure bedingt zur Erzielung eines constanten

Druckes, und damit ist auch eine mehr oder weniger grosse Abkühlung des im Einleitungsrohre befindlichen Thermometers verbunden.

Es können daher alle angeführten Siedepunktsbestimmungen nur annähernd richtige Werthe ausdrücken.

Das Phenylpyrazolidin hat ziemlich stark ausgeprägte basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, sowie in verdünnter Essigsäure. Fehling's Lösung wird in der Wärme sofort, in der Kälte erst nach längerer Zeit reducirt. In stark verdünnter salzsaurer oder essigsaurer Lösung giebt es auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumdichromat eine rothe Färbung, die bald wieder verschwindet und in Gelb übergeht unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages.

Besonders charakteristisch für das Phenylpyrazolidin ist seine leichte Oxydirbarkeit. Schon durch den Sauerstoff der Luft geht es in das um zwei Atome Wasserstoff ärmere Phenylpyrazolin über, das an seinem Schmelzpunkt bei 52° und seiner grossen Krystallisationsfähigkeit erkannt werden kann. In einer flachen Schale ist diese Umsetzung schon nach wenigen Stunden beendet, während die Base in gut verschlossenem Gefäss sich unverändert erhält. Fügt man zu einer ätherischen oder petrolätherischen Lösung des Phenylpyrazolidins gelbes Quecksilberoxyd, so wird dieses momentan unter lebhafter Wärmeentwickelung reducirt zu metallischem Quecksilber. Das Filtrat liefert nach Verdunsten des Lösungsmittels Phenylpyrazolin.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Phenylpyrazolidins gegen Salzsäure. Concentrirte Salzsäure löst es unter starker Erwärmung mit purpurrother Farbe auf. Bei Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein grün gefärbter harziger Niederschlag ab, der nunmehr gegen Säuren und Alkalien sich völlig indifferent zeigt. In letzteren unlöslich, löst er sich in concentrirten Säuren mit rother Farbe auf und fällt auch nach längerem Erhitzen der Lösung auf Verdünnung mit Wasser unverändert wieder aus. Seine

grün gefärbte Lösung in heissem Alkohol oder Chloroform fluorescirt mit rother Farbe in ähnlicher Weise, wie eine solche Auflösung von Chlorophyll.

Er ist in heissem Aether, Ligroïn und Benzol nur sehr schwer löslich. Derselbe grüne Niederschlag entsteht auch, wenn man eine Lösung des Phenylpyrazolidins in verdünnter Salzsäure längere Zeit kocht. Er ist identisch mit dem oben erwähnten harzigen Product, das sich nach Einleiten gasförmiger Salzsäure in die Chloroformlösung des Phenylpyrazolidins beim Verdunsten des Lösungsmittels bildet, und seine leichte Entstehung bildet die Ursache, dass die Trennung des Phenylhydrazins vom Phenylpyrazolidin durch Behandlung mit Chlorwasserstoff zu keinem Resultat führt.

Wahrscheinlich beruht diese Umwandlung des Phenylpyrazolidins auf einer ähnlichen Einwirkung der wässrigen Salzsäure, wie sie Knorr[1]) schon einmal beobachtet hat. Bei der Reduction von Methyldiphenylpyrazol mit Natrium und Alkohol erhielt er eine Base von der Zusammensetzung $C_{16}N_2H_{14}$. Durch Erhitzen derselben mit Salzsäure auf 150° wurde ein blaugrünes Harz gebildet, das sich in Eisessig und Chloroform mit smaragdgrüner Farbe löste. Knorr führt die Bildung desselben auf Oxydation zurück.

Das Phenylpyrazolidin lässt sich nicht weiter reduciren. Während E. Fischer und Balbiano aus Phenylpyrazolin durch Reduction mit Natrium und Alkohol Trimethylenphenyldiamin $C_3H_6\begin{cases}NH_2\\NH.C_6H_5\end{cases}$ erhielten, wirken Natrium und Alkohol auf das Phenylpyrazolidin nicht ein.

Erhitzt man Phenylpyrazolidin mit Natrium, so löst sich dieses allmählich auf. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen, roth gefärbten Körper, der jedoch sofort an der Luft sich zersetzt und verharzt.

Setzt man zu einer Lösung des Phenylpyrazolidins in

1) B. 18,311.

Alkohol oder Chloroform so lange Brom hinzu, als dieses entfärbt wird, so scheidet sich nach Verdunsten des Lösungsmittels Dibromphenylpyrazolin $C_9H_8Br_2N_2$ in glänzenden Blättchen ab, das schon von E. Fischer[1]) aus Phenylpyrazolin dargestellt ist.

Die Reactionsfähigkeit des Phenylpyrazolidins ist viel geringer, als die der sauerstoffhaltigen Pyrazolidinderivate und Pyrazolverbindungen. Während bei diesen sowohl das Wasserstoffatom der Imidgruppe, als auch die der Methin- oder Methylengruppen sich leicht durch Metalle oder Radicale ersetzen lassen unter Bilduug wohlcharakterisirter Körper, ist es bis jetzt beim Phenylpyrazolidin nur gelungen, durch Ersetzung des Imidwasserstoffs beständige Verbindungen zu erhalten.

Die Salze des Phenylpyrazolidins sind ebenfalls nur wenig beständig.

Salzsaures Salz.

$C_9H_{12}N_2 . HCl$.

Eine Darstellung dieses Salzes ist auf verschiedene Weise möglich. Die ätherische Lösung des Phenylpyrazolidins wird tropfenweise und unter stetem Schütteln mit concentrirter Salzsäure versetzt. Das Salz fällt als weisses krystallinisches Pulver aus.

Ferner entsteht es, wenn man einen langsamen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases über eine Lösung der Base in viel Aether leitet unter sorgfältiger Abkühlung.

Ebenso bildet es sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylpyrazolidin, wobei das gleichfalls gebildete Benzoylphenylpyrazolidin in dem zur Verdünnung angewandten Aether gelöst bleibt. Wird eine ätherische Lösung der Base (1 Molekül) mit Benzoylchlorid (1 Molekül) in

1) A. 239,199.

Kältemischung zusammengebracht, so tritt lebhafte Reaction ein unter Abscheidung des Salzes als harzige Masse. Schon durch Reiben mit einem Glasstabe wird es dann körnig krystallinisch. Ebenso glatt erhält man das Salz, wenn man eine alkoholische Lösung des Phenylpyrazolidins mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird, mit Aether versetzt, in einem geschlossenen Gefäss längere Zeit stehen gelassen, wonach das Salz beim Reiben mit einem Glasstabe als krystallinisches Pulver ausfällt. Das salzsaure Phenylpyrazolidin lässt sich aus Alkohol nur in luftverdünntem Raume umkrystallisiren. An der Luft tritt sehr schnell Zersetzung ein.

Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung bei 167° bis 168°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1482 g Substanz gaben 0,318 g Kohlensäure und 0,102 g Wasser.

II. 0,2891 g Substanz gaben 0,6175 g Kohlensäure und 0,1888 g Wasser.

III. 0,1902 g Substanz gaben 0,148 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2Cl$	Gefunden: I.	II.	III.
C	58,54	58,52	58,25	— %
H	7,05	7,65	7,26	— %
Cl	19,24	—	—	19,25 %.

Ein Platin- oder Golddoppelsalz ist wegen der stark reducirenden Eigenschaft des salzsauren Salzes nicht zu erhalten, es wird sofort das Metall abgeschieden.

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_9H_{12}N_2 . HBr.$

Es wird dargestellt durch vorsichtiges Zugeben von flüssiger Bromwasserstoffsäure (47,8 %) zu einer ätherischen Lösung der Base.

Es zeigt dieselben Eigenschaften, wie das salzsaure Salz und schmilzt unter Zersetzung bei 147°. 0,2177 g Substanz gaben 0,1802 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_9H_{13}N_2Br$.	Gefunden:
Br.	34,93%	35,22%.

Jodwasserstoffsaures Salz.

$C_9H_{12}N_2 . HJ$.

Es wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das bromwasserstoffsaure Salz, unter Anwendung einer 57 procentigen Jodwasserstoffsäure (S. P. 127°). Es schmilzt unter Zersetzung bei 131°—132° und zeigt im Uebrigen dasselbe Verhalten, wie die beiden andern Halogenwasserstoffsalze. 0,2147 g Substanz ergaben 0,1809 g Jodsilber.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2 . HJ$	Gefunden:
J	46,01%	45,53%.

Wegen der grossen Reducirfähigkeit der Salze konnten die Halogenbestimmungen nicht direct in der üblichen Weise ausgeführt werden. Es wurde daher die wässerige Lösung derselben mit reiner Natronlauge versetzt und wiederholt auf dem Wasserbade eingedampft, wodurch das Phenylpyrazolidin sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Das Halogen konnte dann im zurückbleibenden Halogennatrium bestimmt werden.

Ein Jodkadmiumsalz wurde nicht erhalten.

Pikrat des Phenylpyrazolidins.

$C_9H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Die alkoholische Lösung der Base wird mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure im Ueberschuss versetzt.

Durch Reiben mit einem Glasstabe fällt das Pikrat als gelbes krystallinisches Pulver aus.

Es schmilzt bei 102° unter Zersetzung. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen in alkoholischer Lösung und bei längerem Stehen an der Luft verharzt es, so dass es nicht umkrystallisirt werden kann.

Analysen:

I. 0,1609 g Substanz gaben bei 10° und 775,5 mm Druck 24,8 ccm Stickstoff.

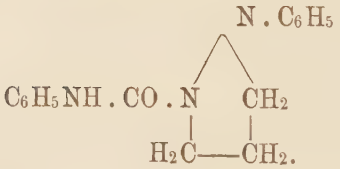
II. 0,093 g Substanz gaben bei 10° und 775,5 mm Druck 13,9 ccm Stickstoff.

III. 0,3396 g Substanz gaben 0,5948 g Kohlensäure und 0,1242 g Wasser.

IV. 0,3194 g Substanz gaben 0,5578 g Kohlensäure und 0,1236 g Wasser.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{15}H_{15}N_5O_7$	I.	II.	III.	IV.
C	47,74	—	—	47,77	47,63 %
H	3,98	—	—	4,06	4,29 %
N	18,57	18,83	18,26	—	— %
O	29,71	—	—	—	— %
	100 %.				

Diphenylpyrazolidinsemicarbazid.



Versetzt man Phenylpyrazolidin mit etwas mehr als der auf ein Molekül berechneten Menge Phenylcyanat, so tritt unter Erwärmung lebhafte Reaction ein. Man erhitzt

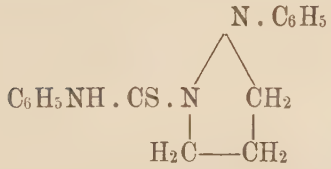
vorsichtig, bis der stechende Geruch des Phenylcyanats verschwunden ist und lässt erkalten. Die farblose Flüssigkeit erstarrt bald zu einer glasigen Masse. Dieselbe wird in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem sie in schönen seideglänzenden Blättchen wieder auskrystallisirt. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Wasser. Sie schmilzt unzersetzt bei 114° und ist beständig.

I. 0,2167 g Substanz gaben bei 10° und 754 mm Druck 28,6 ccm Stickstoff.

II. 0,1462 g Substanz gaben bei 11° und 759,5 mm Druck 19,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O$	Gefunden: I.	II.
N	15,73	15,68	15,73 %

Diphenylpyazolidinsulfosemicarbazid.



Diese Verbindung wird erhalten, wenn man auf eine alkoholische Lösung von Phenylpyrazolidin (1 Molekül) die berechnete Menge Phenylsenföl (1 Molekül) einwirken lässt. Beim Schütteln des Gemisches tritt lebhafte Erwärmung ein, und die ganze Reactionsmasse erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in feinen glänzenden Nadeln, die über Schwefelsäure getrocknet bei 164°—165° unzersetzt schmelzen. Sie sind löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist luftbeständig.

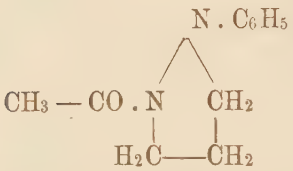
I. 0,1465 g Substanz gaben bei 12,5° und 751 mm Druck 19 ccm Stickstoff.

II. 0,1079 g Substanz gaben bei 13° und 762 mm Druck 13,9 ccm Stickstoff.

III. 0,3167 g Substanz gaben 0,2523 g Bariumsulfat.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3S$	Gefunden: I.	II.	III.
N	14,84	15,18	15,27	— %
S	11,31	—	—	10,94 %.

Acetylphenylpyrazolidin.



Versetzt man Phenylpyrazolidin mit Essigsäureanhydrid, so wird unter lebhafter Erwärmung Wasser abgespalten. Man erhitzt kurze Zeit unter Abschluss der Luft durch Kohlensäure, um die Bildung von Phenylpyrazolin zu vermeiden, und unterwirft dann das Gemisch der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume und Kohlensäurestrom. Es geht zuerst Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, der Rest destillirt bei 110 mm constant bei 231°—232°.

I. 0,1404 g Substanz gaben bei 12,5° und 753 mm Druck 18,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1629 g Substanz gaben bei 13° und 766 mm Druck 21 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$	Gefunden: I.	II.
N	14,74	15,21	15,36 %.

Das Acetylphenylpyrazolidin bildet ein dem Petroleum ähnlich fluorescirendes geruchloses Oel. Es ist schwerer

als Wasser und wird bei — 15° noch nicht fest. Mit Kaliumdichromat giebt es in verdünnter salzsaurer Lösung eine allmählich eintretende rothe Färbung, während es Fehling's Lösung in der Wärme nicht reducirt. Es ist löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

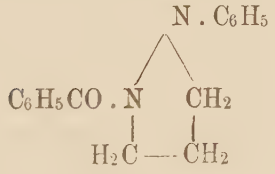
Durch Quecksilberoxyd wird das Acetylphenylpyrazolidin nicht verändert. Auch nach mehrtägigem Erhitzen seiner ätherischen Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd am Rückflusskühler wird nach Abfiltriren des Oxydes und Verdunsten des Lösungsmittels unverändertes Acetylphenylpyrazolidin zurückerhalten.

Brom wirkt auf Acetylphenylpyrazolidin ein unter Bildung eines harzigen Productes.

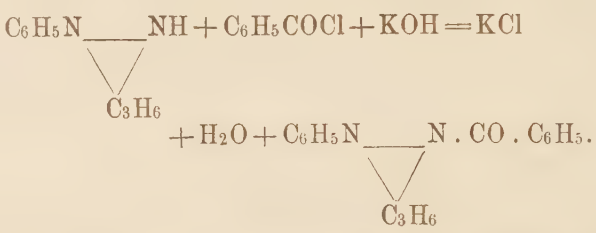
Bei einem Versuche wurde die Lösung von einem Theil der Acethylverbindung in fünf Theilen Chloroform mit einer Lösung von zwei Theilen Brom in zwei Theilen Chloroform unter Abschluss der Luft durch Kohlensäure und Wasserkühlung tropfenweise versetzt. Nachdem alles Brom eingetragen war, wurde die Lösung eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Es trat hierbei lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Hierauf wurde Wasser zugegeben und das Gemisch 12 Stunden sich selbst überlassen.

Die wässrige Schicht war nach dieser Zeit farblos, also kein Brom mehr im Ueberschuss vorhanden. Nach Abtrennen des Wassers im Scheidetrichter wurde das Chloroform verdunstet. Als Rückstand blieb ein roth gefärbter harziger Körper, der nicht weiter untersucht werden konnte.

Benzoylphenylpyrazolidin.



Während bei directer Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine ätherische oder alkoholische Lösung des Phenylpyrazolidins das salzsaure Salz der Base entsteht, lässt sich nach dem Verfahren von Baumann, Schotten, bei Gegenwart von Aetzkali der Benzoylrest in die Imidgruppe einführen. Die Reaction verläuft dann nach folgender Gleichung:



Zu der alkoholischen Lösung des Phenylpyrazolidins wird ein Ueberschuss alkoholischen Kalis zugesetzt. Dieses Gemenge wird mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzoylchlorid zunächst unter Kühlung kräftig durchgeschüttelt. Wenn die Reaction nachgelassen hat, erhitzt man einige Zeit auf dem Wasserbade. Hierauf wird von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und der Alkohol verdampft.

Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers bleibt eine harzige Masse zurück, die bei längerem Stehen in Kältemischung und Reiben mit einem Glasstabe fest wird. Man löst diese in Aether und versetzt die klare Lösung mit Ligroïn bis zu bleibender Trübung. Beim allmählichen Verdunsten der Lösungsmittel scheiden sich farblose Blättchen aus.

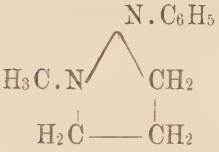
Die Verbindung schmilzt bei 79°. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Sie zeigt, in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Kaliumdichromat, eine bleibende rothe Färbung und reducirt Fehling's Lösung auch in der Wärme nicht mehr.

An der Luft ist sie vollständig beständig.

0,174 g Substanz gaben bei 24° und 768 mm Druck 17,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$	Gefunden:
N . . . 11,11%	11,53%.

Methylphenylpyrazolidin.



Nach mehreren Versuchen hat sich folgende Darstellungsweise als zweckmässig erwiesen.

Die auf 1 Molekül berechnete Menge Phenylpyrazolidin wird mit zwei Molekülen Jodmethyl, der dem Jod entsprechenden Menge Aetzkali und fünf Theilen Methylalkohol in ein Rohr eingeschlossen. Dasselbe wird 2—3 Tage in einer Kältemischung bei wiederholtem Umschütteln und darauf 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Neben Jodkalium hat sich ein schweres roth gefärbtes Oel abgesetzt. Beim Oeffnen des Rohres strömt ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas aus, während zugleich ein an Trimethylamin erinnernder Geruch auftritt.

Die Unlöslichkeit des Gases in Wasser charakterisirt es als Methan. Da im Uebrigen die Reaction ziemlich glatt verläuft, und die Ausbeute an der gesuchten Methylverbindung eine gute ist, kann das Auftreten des Methans sowohl, wie des Amins, das lediglich durch den Geruch bemerkbar ist, nur in einem secundären Process seine Veranlassung finden. Der Rohrinhalt wird mit Wasser ausgespült und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die salzsaure Lösung wird alsdann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction

versetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Trocknen und Abdampfen des Aethers bleibt ein Oel, das die Knorr'sche Reaction giebt, aber Fehling's Lösung nicht reducirt. Auch von Quecksilberoxyd wird es nicht angegriffen. Zur Reinigung wird es im Kohlensäurestrom und luftverdünnten Raume destillirt. Bei 90 mm Druck geht die Hauptmenge bei 175°—180° über.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen;

I. 0,1614 g Substanz gaben bei 12° und 766,5 mm Druck 22,8 ccm Stickstoff.

II. 0,1348 g Substanz gaben bei 11° und 760,5 mm Druck 19,4 ccm Stickstoff.

III. 0,2703 g Substanz gaben bei 12° und 765,5 mm Druck 38,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$	Gefunden: I.	II.	III.
N	17,28	16,91	17,17	17,03 %

Da das Ende der Reaction in dem geschlossenen Rohre nicht genau beobachtet werden kann, bleibt leicht etwas unverändertes Phenylpyrazolidin zurück, was daran zu erkennen ist, dass eine Probe Fehling's Lösung reducirt. Es wird dann zur Trennung von der Methylverbindung die ätherische Lösung des Reactionsproductes so lange mit gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt, als dasselbe noch reducirt wird. Das hierdurch gebildete Phenylpyrazolin wird nach Abfiltriren vom Quecksilber in der oben angegebenen Weise entfernt.

Einwirkung von Benzylchlorid.

Die auf ein Molekül berechnete Menge Phenylpyrazolidin wurde mit der entsprechenden Menge Benzylchlorid, einer dem Chlorgehalt des letzteren entsprechenden Menge Aetzkali und Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen. Unter wiederholtem Umschütteln wurde die Mischung bei Zimmer-

temperatur mehrere Tage sich selbst überlassen. Das Ende der Reaction liess sich nicht genau erkennen. Einen geringen Anhaltspunkt gab die Anwendung des Aetzkalis in kleinen Stückchen, die sich leicht von dem pulverförmig ausfallenden Chlorkalium unterscheiden liessen. Das Chlorkalium wurde abfiltrirt und der Alkohol verdampft. Es blieb ein gelb gefärbtes Oel, das Fehling's Lösung in der Wärme reducirte und die Knorr'sche Reaction zeigte.

Die Trennung von unverändertem Phenylpyrazolidin und durch Oxydation entstandenem Phenylpyrazolin wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie bei der Methylverbindung angegeben ist.

Als Endproduct blieb ein leicht gelb gefärbtes Oel zurück, das bei — 15° noch nicht erstarrte. Es reducirte Fehling's Lösung in der Wärme nicht mehr. Mit Kaliumdichromat in salzsaurer Lösung gab es je nach dem Grade der Verdünnung eine bleibende rothe oder blaue Färbung. Im Wasserstoffstrome destillirte die Hauptmenge des Oeles bei 40 mm Druck bei 220°—230°.

Eine Reinigung der Verbindung durch wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum musste wegen zu geringer Ausbeute unterbleiben.

Eine Analyse gab annähernd die auf Benzylphenylpyrazolidin $C_{16}H_{18}N_2$ berechnete Zahl.

0,1586 g Substanz gaben bei 14° und 774 mm Druck 16,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$	Gefunden:
N . . .	11,76 %	12,39 %.

Durch die oben beschriebenen Untersuchungen ist, wie voraus zu sehen, bewiesen, dass das Phenylpyrazolidin in den Reactionen, die es seiner Imidgruppe verdankt, völlig mit den Pyrazolidonen übereinstimmt. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, in wie weit die (4) Methylengruppe noch fähig ist, Condensationsreactionen zu zeigen,

da sie von zwei Methylengruppen gebunden wird, während bei den Pyrazolonen sowohl, wie bei den Pyrazolidonen die (4) Methylengruppe ihre sauren Eigenschaften der Bindung von Carbonyl verdankt. Es wurde daher die Einwirkung an Benzaldehyd auf Phenylpyrazolidin und Methylphenylpyrazolidin und die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenylpyrazolidin und Acetylphenylpyrazolidin untersucht.

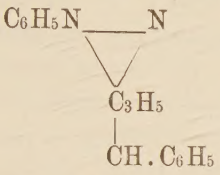
Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylpyrazolidin.

Die auf ein Molekül berechnete Menge Phenylpyrazolidin wird mit einem Molekül Benzaldehyd eine Stunde lang im Oelbad in Kohlensäure-Atmosphäre auf 150° erhitzt. Nachdem die Wasserabscheidung nachgelassen hat, wird das ölige Product mit Aetzkali getrocknet und nach Abfiltriren des letzteren der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck unterworfen.

Es lassen sich drei Fractionen trennen, von denen die erste unter 100 mm Druck bei 150°—155°, die zweite bei 210°—230° und die dritte bei 280°—290° übergeht.

Die erste Fraction erweist sich durch Geruch und den Siedepunkt 180° bei gewöhnlichem Druck als Benzaldehyd. Die zweite Fraction, welche in der Vorlage erstarrt, besteht aus Phenylpyrazolin, wie der Schmelzpunkt 52° beweist. Die dritte Fraction besteht aus einem sich schnell roth färbenden Oel, das die Knorr'sche Reaction giebt und Fehling's Lösung nicht mehr reducirt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird es unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt, eine Eigenschaft, die es mit allen Condensationsproducten des Benzaldehyds mit aromatischen Aminen theilt. Doch ist es nur eine wenig beständige Verbindung und selbst im Kohlensäurestrom bei vermindertem Druck nicht ganz unzersetzt destillirbar.

Die ausgeführten Analysen konnten daher nur annähernd die auf Benzylidenphenylpyrazolidin



berechneten Zahlen ergeben.

I. 0,2157 g Substanz gaben bei 10° und 767 mm Druck 21,8 ccm Stickstoff.

II. 0,3077 g Substanz gaben bei 10° und 770 mm Druck 32,5 ccm Stickstoff.

III. 0,2444 g Substanz gaben 0,7221 g Kohlensäure und 0,1649 g Wasser.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden: I.	II.	III.
C	81,36	—	—	80,58 %
H	6,78	—	—	7,49 %
N	11,86	12,22	12,82	— %.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Methylphenylpyrazolidin.

Zur Ausführung des Versuches wurde zu Methylphenylpyrazolidin etwas mehr als die auf ein Molekül berechnete Menge Benzaldehyd zugegeben und im Kohlensäurestrom etwa eine Stunde erwärmt. Hierbei konnte deutlich die Abscheidung von Wasser wahrgenommen werden. Das Reactionsproduct wurde mit Aetzkali getrocknet und nach Abfiltriren von letzterem im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck fractionirt. Bei 100 mm Druck ging zunächst bis 150° etwas Benzaldehyd über, dann stieg das Thermometer rasch bis 190°, und es destillirte ein leicht gelb ge-

färbtes Oel unter langsamem Steigen der Siedetemperatur. Dasselbe zeigte die Reaction der Pyrazolderivate. Schon nach kurzer Zeit konnte an der erst geruchlosen Verbindung der dem Benzaldehyd eigenthümliche Geruch wahrgenommen werden. Es konnte daher nur eine sehr lockere Bindung der beiden Componenten eingetreten sein.

Eine Stickstoffbestimmung ergab von 0,1534 g Substanz bei 20,5° und 755 mm Druck 19,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{17}H_{18}N_2$	$C_{10}H_{14}N_2$	
N . . .	11,20	17,28	14,63 %.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenylpyrazolidin.

Während Diazobenzolchlorid auf die sauerstoffhaltigen Pyrazolderivate glatt einwirkt unter Bildung wohlcharakterisirter Azoverbindungen, ist es bei dem Phenylpyrazolidin in einer Reihe variirter Versuche nicht gelungen, ein reines Reactionsproduct zu erhalten.

Zu einer Lösung des Phenylpyrazolidins in verdünnter Salzsäure wurde die auf ein Molekül berechnete Menge einer wässrigen Diazobenzolchloridlösung zugegeben unter sorgfältiger Kühlung. Es schied sich ein röthlich violett gefärbter Niederschlag ab, der auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen wurde. Er löste sich in Aether, wurde aber nach Verdunsten desselben nur als öliges, roth gefärbtes Product wiedererhalten, das auch in Kältemischung nicht erstarrte, so dass eine weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylpyrazolidin war es ebenfalls nicht möglich, ein befriedigendes Resultat zu erlangen.

Trotz möglichst verdünnter Lösung des Nitrits und sorgfältiger Kühlung konnten bei allen Versuchen nur harzige Producte gewonnen werden.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetylphenylpyrazolidin eine Azoverbindung zu erhalten, führte nur zu harzigen Producten.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis in dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle vergönnt meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für das lebhafte Interesse, das er an dieser Arbeit nahm, meinen wärmsten Dank auszusprechen.